

УДК 543.423.422.8:543.42: 543:389.6

КОНТРОЛЬ ПРАВИЛЬНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ И ДОННЫХ ГРУНТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

О.В.Зарубина, А.И.Кузнецова, О.А.Склярова Н.Л.Чумакова, Т.М.Воронова
Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН
664033, Иркутск, Фаворского, 1а
zarub@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 27 мая 2002 г.

Исследовано влияние подготовки геохимических проб, содержащих различное количество органического углерода, на результаты определения микроэлементов в почвах и донных отложениях. Проведена сравнительная оценка правильности данных, полученных тремя методами: атомно-эмиссионным с дуговым возбуждением, атомно-абсорбционным и масс-спектрометрическим с индуктивно-связанной плазмой. Показано, что предварительное разрушение органической составляющей анализируемых проб приводит к улучшению правильности результатов.

Зарубина Ольга Васильевна - сотрудник
Института геохимии СО РАН.

Область научных интересов: почвоведение, аналитическая химия объектов окружающей среды.

Автор 8 публикаций.

Кузнецова Альбина Ивановна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института геохимии СО РАН.

Область научных интересов: спектральный анализ геохимических проб и контроль качества результатов.

Автор 134 печатных работ.

Склярова Ольга Анатольевна - сотрудник
Института геохимии СО РАН.

Область научных интересов: аналитическая химия, анализ геохимических проб методом ICP-MS.

Автор 9 работ.

Чумакова Нина Львовна - кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Института геохимии СО РАН.

Область научных интересов: атомно-эмиссионный анализ в геохимии.

Автор 37 опубликованных работ.

Воронова Татьяна Михайловна - сотрудник
Института геохимии СО РАН.

Область научных интересов: аналитическая химия, анализ геохимических объектов атомно-абсорбционным методом.

Введение

Изучение элементного состава почв и донных отложений составляет одну из задач ряда проектов, таких как Глобальное геохимическое картирование и «Байкал-бурение» [1, 2]. Здесь на первом этапе следует определять полное содержание элементов, вне зависимости от формы соединения, в котором они присутствуют в пробе.

Известно, что микроэлементы в почвах и донных осадках в значительной мере связаны с органическим веществом пробы [3]. В связи с этим

обстоятельством при использовании любых методов анализа для определения полного содержания элемента особое внимание должно уделяться операциям пробоподготовки для разложения пробы, включая и ее органическую составляющую.

Постановка задачи

Обычным способом разрушения органической составляющей почв и донных отложений является прокаливание в течение 1 - 2 ч при 550°C [4].

Ранее было показано, что в случае атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением (АЭ) прокаливание почв сопровождается улучшением воспроизводимости измерений и значимым увеличением измеряемого содержания В, Cu, Ag, Mo, Ba, Cr, Ni, V. При этом потери некоторых элементов (Mo, В) возможны только для черноземных почв, гумуса и донных отложений с высоким содержанием (до 20 %) органического углерода [5]

Задача настоящей работы состояла в оценке правильности результатов прямого атомно-эмиссионного метода применительно к анализу почв и донных отложений. При анализе проб с органической составляющей эта задача осложняется отсутствием стандартных образцов с оценкой содержания элементов с учетом их формы соединения. Поэтому важным способом контроля, наряду с контролем по стандартным образцам, применяемым нами [6], является сравнение с результатами методов, различающихся условиями пробоподготовки. Мы использовали сравнение результатов атомно-эмиссионного анализа с данными атомно-абсорбционного (АА) и масс-спектрометрического с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) методов.

Экспериментальная часть

Атомно-эмиссионный анализ выполняли в условиях аттестованных количественных методик, предназначенных для определения Ag, В, Cu, Ge, Mo, Pb, Sn, Tl, Zn (методика 1) и Ba, Co, Cr, Ga, Ni, Sc, Sr, V (методика 2) [6, 7]. Оптимальные условия анализа и нивелирование матричных влияний в этих методиках достигаются использованием специальных модификаторов, внутренних стандартов и возбуждением в дуге, стабилизированной воздушным потоком по способу Сталлуда. Пробы перед анализом прокаливали в платиновых тиглях в течение 2 ч при 500 °С.

Атомно-абсорбционный анализ выполняли в условиях методики [8]. Навеску пробы 0,5 г разлагали смесью кислот (HF, HNO₃, HClO₄) и атомизировали в пламени ацетилен-воздух на спектрометре Перкин-Эльмер 402. Определяли Zn, Cu, Co, V, Ni, Cr.

Масс-спектрометрические с индуктивно-связанной плазмой измерения выполняли на приборе Plasma-Quad-2 английской фирмы "VG-Instruments". Пробоподготовка состоит в следующем. Навеску пробы 0,05 г заливали смесью кислот (HF, HNO₃, HClO₄) и оставляли на ночь. Затем выпаривали при температуре 150 °С до влажных солей. Далее осадок обрабатывали горячей азотной кислотой. Если при этом осадок разлагался

не полностью, то операцию повторяли. После дополнительного разложения объем пробы доводили деионизированной водой до 50 мл. Определяли до 40 элементов, в том числе Be, Sc, Cr, Ni, Co, Cu, Zn, Mo, V, Sn, Sr, Ga, Pb.

Результаты трех методов сравнивали для перечисленных выше микроэлементов при их определении в почвах и донных отложениях, содержащих органический углерод (от 0,5 до 9 %). Значимость систематического расхождения оценивали по t-критерию.

Влияние операции прокаливания было установлено при сравнении результатов АЭ- и АА-методов для партии глубоководных байкальских грунтов с содержанием органического углерода 0,5-2,5 %. Потери при прокаливании составляли 4-5 %. Хотя различие индивидуальных результатов АЭ-метода для прокаленных проб и АА-метода для проб без прокаливания было в пределах погрешности измерений, но для всей партии проб обнаружилось значимое превышение результатов. Оценка t-критерия и величина систематического расхождения результатов при определении Zn, Cu, Co, V, Ni и Cr показаны в табл. 1.

Таблица 1

Оценка систематического расхождения результатов АЭ- и АА-методов (в мг/кг) при анализе глубоководных байкальских грунтов

Элемент	1, $t_{(0,95, 20)}=2,09$				2, $t_{(0,95, 10)}=2,26$			
	C_{AA}	$C_{AA}-C_{AЭ}$	S_d	$t_{(AA)-(AЭ)}$	C_{AA}	$C_{AA}-C_{AЭ}$	S_d	$t_{(AA)-(AЭ)}$
Zn	130	-28,90	26,04	5,08	140	-18,4	31,7	1,83
Cu	72	-14,76	13,31	5,07	65	-12,7	9,8	4,09
Co	21,6	-4,14	4,83	3,96	24	-3,6	5,5	0,06
V	124	-22,33	38,36	2,65	129	10	25,1	1,26
Ni	60	-8,82	14,1	2,70	63	-14	9,6	0,46
Cr	79	-10,48	21,36	2,24	82	1,3	13,6	0,31

Примечание. 1 - для прокаленных (АЭ анализ) и непрокаленных (АА анализ) проб; 2- для прокаленных проб.

Здесь среднее систематическое расхождение $C_{AA} - C_{AЭ} = \frac{\sum C_{iAA} - C_{iAЭ}}{n}$ между результатами АА и АЭ-методов признается незначимым с доверительной вероятностью 0,95, если выполняется условие $\frac{|C_{AA} - C_{AЭ}| \cdot \sqrt{n}}{S_d} \leq t_{0,005(n)}$, где S_d^2 - дисперсия разности результатов определений. Как следует из представленных в табл. 1 данных, для всех элементов результаты АЭ-метода для прокаленных проб выше результатов АА-метода для непрокаленных проб ($C_{AA} - C_{AЭ} < 0$) и систематические различия значимы. При АА анализе тех же проб пос-

ле прокаливания содержания элементов возрастает на 10-20 %, и систематическое различие с результатами АЭ-метода становится незначимым для всех элементов, кроме меди.

Объяснение этих соотношений в результатах анализа может быть связано с неполнотой извлечения микроэлементов при обычном разложении грунтов с органической составляющей смесью кислот. В растворах после такого разложения содержались осадки и мелкодисперсные суспензии. Анализ этих осадков после фильтрования растворов через ядерный фильтр (0,4 мк) обнаружил присутствие в них Ti, Fe, Zr, Al, B, Cr, V, Zn и других элементов.

Аналогичное влияние предварительного прокаливания установлено и при анализе почв. Сравнительные измерения для прокаленных почв с содержанием органического углерода больше 2 % показали, что АЭ и ИСП-МС измерения для Pb, Cu, Cr, Co и V дают более высокие содержания по сравнению с АА-методом. Причем ИСП-МС и АА измерения выполняли после одной процедуры кислотного разложения для одних и тех же растворов. В качестве примера в табл.2 приводятся результаты трех методов для контрольной пробы почвы. Различия результатов АА и ИСП-МС методов не превышают погрешности измерений для всех элементов, кроме хрома, но результаты АЭ-метода выше для всех элементов и особенно для Ni, Sn, Mo.

Таблица 2

Результаты контрольного анализа пробы почвы (мг/кг)

Элемент	АА	ИСП-МС	АЭ
Pb	18	25,9	31
Cu	23	26,3	34
Cr	63	83	91
Co	9,5	12	14
Ni	36	37	62
V	70	71,5	97
Sn	-	2,0	5,4
Mo	-	1,13	2,5

Примечание. Проба прокалена при 500°C (в течение 2 ч, $C_{орг} = 4\%$). АА и ИСП-МС – с использованием кислотного разложения.

Мы связываем наблюдаемые соотношения в результатах трех методов с условиями возбуждения в источниках. В случае атомно-эмиссионного анализа прокаленных проб происходит полная атомизация элементов в высокотемпературной плазме дуги, в том числе и присутствующих в органической составляющей. Одновременно улучшается воспроизводимость измерений, т.к.

устраняется влияние органической составляющей на стабильность горения дуги. Напротив, в случае кислотного разложения проб полного извлечения элементов не происходит. Часть их остается в растворе в виде тонкодисперсного осадка и не определяется АА-методом. Но при анализе этих же растворов ИСП-МС-методом в высокотемпературной плазме источника частично возбуждаются и ионизируются элементы, находящиеся в виде суспензии. Причем для прокаленных проб, после разрушения органической составляющей, в этом методе, характеризуемом высокой воспроизводимостью измерений, наблюдается увеличение измеряемых содержаний с ростом $C_{орг}$ в пробах (табл.3). Разрушение органической составляющей прокаливанием перед кислотным разложением проб не только улучшает правильность определений, но, как и в случае дугового возбуждения, улучшает стабильность ИСП источника, так как присутствие неразложившейся органической составляющей в растворе ухудшает условия в плазме.

Таблица 3

Влияние прокаливания на результаты ИСП-МС анализа почв (мг/кг)

Проба	$C_{орг}, \%$	Проба-подготовка	Pb	Cu	V	Ba	B
Почва П 3/3В	0,64	1	15,5	23,2	58,3	380	39
		2	19,8	25,4	65,8	1915	52
Почва Ч-804	2,33	1	19,9	33,2	127,4	550	59
		2	23,4	43,5	140,2	641	78
Рыхлое отложение СГХМ-2	6,4	1	13,1	60,8	155,9	448	21
		2	20,1	88,0	202,1	558	85

Примечание. 1 - пробы непрокаленные; 2 - пробы прокаленные.

Выполненные измерения позволили сделать вывод, что простое разложение смесью кислот проб с органической компонентой не приводит к полному извлечению микроэлементов. Предварительное прокаливает улучшает условия перевода элементов в раствор, но полного извлечения не происходит для проб с повышенным (> 2%) содержанием органического углерода. Поэтому результаты прямого атомно-эмиссионного анализа прокаленных проб выше по сравнению с результатами методов, использующих анализ растворов.

В этих методах для полного перевода микроэлементов в раствор из проб с органической составляющей необходимо дополнительно разла-

гать осадки в растворах после кислотного разложения, как указано выше при описании методики разложения проб для ИСП-МС анализа. Перед операцией разложения пробы следует прокаливать таким же образом, как и при подготовке проб к АЭ анализу.

При выполнении этих условий возможно получение правильных оценок содержания микроэлементов в пробах с органической компонентой при использовании прямого и экономичного многоэлементного количественного АЭ анализа. Это подтверждают результаты анализов партии донных грунтов озер Тайжеранских степей, выполненных двумя методами – АЭ и ИСП-МС. Содержание $C_{орг}$ в пробах изменялось от 0,5 до 10 %. Результаты статистической оценки данных приведены в табл. 4. Эти результаты подтверждают отсутствие значимого систематического расхож-

дения данных двух методов для Be, Sc, Cr, Ni, Co, Cu, Zn, Mo. Мы предполагаем, что систематическое занижение результатов ИСП-МС метода при определении олова может быть обусловлено проблемой разложения. Ранее нами было установлено, что в некоторых пробах олово не вскрывается методами «мокрой» химии и прямой АЭ анализ дает более высокие содержания в стандартных образцах почв по сравнению с аттестованными, например, в почвах серии GSS (Китай) [9]. Систематическое завышение результатов АЭ-метода для Ba и Sr мы объясняем недостаточно низкими пределами обнаружения в применяемой методике (200-300 мг/кг). Поэтому большинство определений в анализируемой партии выполнялось в области содержаний, превышающей предел обнаружения не более чем в 1,5-2 раза.

Таблица 4

Оценка систематического расхождения результатов АЭ- и ИСП-МС-методов при анализе донных грунтов соленых озер

Элемент	n	$C_{ИСП-МС}$, мг/кг	$C_{ИСП-МС} - C_{АЭ}$, мг/кг	S_d	$t_{(ИСП-МС)-АЭ}$	$t_{(0,95, n-1)}$
Be	35	1,66	0,074	0,57	0,78	2,03
Sc	35	13,86	-0,676	9,39	0,43	2,03
Cr	35	85,9	2,25	43,03	0,31	2,03
Ni	36	35,2	-3,43	16,02	1,29	2,03
Co	35	13,42	-1,99	6,14	1,94	2,03
Cu	35	31,8	-2,74	18,1	0,896	2,03
Zn	35	84,4	1,67	15,9	0,62	2,03
Mo	36	4,05	0,001	2,32	0,004	2,03
Sn	35	1,21	-0,15	0,38	2,29	2,03
Ba	24	615	188	281	3,27	2,07
Sr	35	649	217	282	4,54	2,03

Выводы

Выполненные нами сравнительные измерения содержаний микроэлементов с использованием разных аналитических методов (АА, АЭ, ИСП-МС) дают возможность предположить:

1. Прямой атомно-эмиссионный метод с дуговым возбуждением спектров позволяет определить полное содержание большой группы исследованных элементов (B, Be, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Sc, Sn, V, Zn и др.) в почвах и донных грунтах, содер-

жащих органическую составляющую, при условии правильной пробоподготовки, а именно после предварительного прокаливания проб в течение двух часов при 500 °С.

2. Для методов, основанных на анализах растворов, предварительное разрушение органической составляющей прокаливанием обеспечивает более полное разложение проб и улучшение правильности результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Darney A.E. Recommendation for International Geochemical Mapping. Final report of IGCP, 259 / A.E. Darney et. al. Ottawa: Unesco Publishing, 1995. P.121.

2. Кузьмин М.И. Проект «Байкал-бурение»: научные и технические задачи и первые результаты / М.И. Кузьмин и др. // Геология и геофизика. 1993. Т.34, №10. С.5-15.

3. Кабата-Пендиас А. Микроэлементы в почвах и растениях / А.Кабата-Пендиас, Х.Пендиас // М.: Мир, 1989. 439 с.
4. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984. 432 с.
5. Кузнецова А.И. Влияние условий пробоподготовки на результаты АЭА / А.И.Кузнецова, Г.В.Калмычков, В.А.Русакова, Н.Л.Чумакова // Тезисы докладов конференции «Экоаналитика». Краснодар, 1996. С. 125.
6. Кузнецова А.И. Критерий оценки качества микроэлементного анализа минеральных проб / А.И. Кузнецова, В.А. Русакова, О.В. Зарубина // ЖАХ. 1999. Т.54, №10. С.1014-1019.
7. Кузнецова А.И. Выбор условий и оценка метрологических характеристик совместного определения Ag, В, Cu, Ge, Mo, Pb, Sn, Tl и Zn в геохимических материалах методом атомно-эмиссионной спектроскопии / А.И. Кузнецова, Н.Л. Чумакова // ЖАХ. 1988.Т.43, №12. С.2183-2190.
8. Пройдакова О.А.//Геохимия техногенеза / О.А.Пройдакова, В.Д.Цыханский, Л.Н.Матвеева и др. Новосибирск: Наука,1986. С.124-130.
9. Кузнецова А.И. Атомно-эмиссионное определение В, Ge, Mo, Ag, Sn, Tl и W в стандартных образцах, рекомендованных для контроля аналитических данных при глобальном геохимическом картировании / А.И.Кузнецова, Н.Л.Чумакова, Л.Л.Петров // ЖАХ.1999. Т.54, №12. С.205-210.

* * * * *

CONTROL OF THE ACCURACY OF MICROELEMENT DETERMINATION IN SOILS AND BOTTOM SEDIMENTS USING DIFFERENT ANALYTICAL METHODS.

O.V.Zarubina, A.I.Kuznesova, O.V.Sclyarova, N.L.Chumakova, T.M.Voronova

For checking the accuracy of the analysis and effect of preliminary ignition the results of three methods - AE- AA and ICP-MS were compared. The results for ignited and nonignited samples with varying Corg (from 0.5 to 9%) were correlated. The direct AES analysis was performed by quantitative techniques, intended at the determination of Zn, Pb, Sn, B, Ag, Ge, Mo, Tl and Ni, Co, Cr, Sc, Ba, Sr, V, Ga. AA- and ICP-MS were performed after decomposition of samples by the mixture of HF, HNO₃, HClO₄. The systematic bias was evaluated by t-criterion.

Comparisons of results of different methods lead to the conclusion that in the analysis of samples with organic content by methods, using the solutions, full decomposition of samples with additional installation by hot HNO₃ is necessary, and in direct AES-method samples should be ignited at 500° during 2 hours. When fulfilling these conditions the systematic bias between AE- and ICP-MS was found to be absent for Be, Sc, Cr, Ni, Co, Cu, Zn, Mo in bottom sediments.
